第27卷 第5期 2015年9月
腐蚀科学与防护技术 CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY
Vol.27 No.5 Sep. 2015

专题介绍

高放废物深地质处置环境中低碳钢腐蚀行为的研究进展

薛 芳 魏 欣 董俊华 柯 伟

中国科学院金属研究所 沈阳 110016

摘要: 低碳钢作为制造高放废物地质处置罐的候选金属材料,在地质处置环境中可能发生腐蚀泄漏的危险。深地质处置环境因素对低碳钢处置罐的腐蚀模式、腐蚀演化规律及服役寿命具有重要影响。本文详细综述了在地质处置环境中影响低碳钢处置罐腐蚀行为的因素以及长期处置中可能的腐蚀模式,并总结了预测低碳钢处置罐寿命的方法。

关键词: 高放废物 深地质处置 低碳钢 腐蚀模式 服役寿命

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2015)05-0497-06

1 前言

核能材料以其成本低、体积小、热量大、运输储存方便及洁清而成为推动全球发展的新一代高效材料。然而随着核能利用的快速发展,核废料处理问题日益突出。核废料处理不当,将会产生严重后果,甚至威胁到人类的生存环境。因此,如何安全处理核废料一直是世界各国关注的重点。根据放射性水平不同,核废料分为低放射性废物,中放射性废物和高放射性废物[1]。目前中、低放射性核废料的安全处置技术已成熟应用,但高放射性废料的安全处置仍是世界性难题[2]。对高放射性核废料主要有:冰盖处置、深海沟处置、太空处置、岩石熔融处置和深地质处置几种处置方案[1]。目前,深地质处置是各国普遍接受的可行方案。

深地质处置[1]是指把高放废物埋在距地表深约500~1000 m的地质体中,通过多重屏障系统将其与人类生存环境进行永久隔离。多重屏障系统[1]包括天然屏障和工程屏障。其中,前者主要是指天然地质体围岩;后者从内到外依次为:乏燃料玻璃固化体及其承接容器、地质处置罐和缓冲/回填材料[1]。不同国家根据自身情况选取了不同的围岩地质环境,比如德国选取了岩盐,西班牙选取了花岗岩和粘土岩,瑞典、芬兰选取了花岗岩[3]。而我国根据近30 a的实地调研,将甘肃北山地区确定为高放射性核废物深地质处置的候选场址,其围岩类型为花岗岩[1]。对于缓冲回填材料[3]来说,英国和比利时等国选用了混凝土型材料,但大部分国家倾向于选用膨润土。膨润土作为缓冲回填材料具有以下优点[4]:良好的力学特性 (包括塑性指标和膨胀指标)、较高的力学强度、较低的渗透性 (地下水渗流慢)以及较高的阳离子交换能力 (良好核素吸附性能)。经过多年调研,内蒙古高庙子膨润土在各方面的性能均能够满足处置要求。因此,我国确定采用内蒙古高庙子膨润土作为高放废物深地质处置的缓冲/回填材料,高庙子膨润土矿床为供给基地[5]。

高放废物地质处置罐金属材料的选择应遵循以下原则:首先,在处置过程中,金属处置罐能有效密闭高放废物 (包括抗力学破坏和耐蚀性等),使其与地下处置环境永久隔离;其次,处置罐材料不能对玻璃固化体及膨润土等人工屏障造成有害影响;同时,金属处置罐的加工技术应成熟,便于工程施工。目前,世界各国普遍选用两类材料作为金属处置罐的候选材料:具有腐蚀余量的准耐蚀性金属和高耐蚀性金属[6,7,8]。前者主要为低碳钢、低合金钢及铜,后者主要包括不锈钢、钛合金及镍基合金等。与其它候选材料相比,低碳钢作为处置罐材料具有较大优势:低碳钢在还原性地质处置环境中发生均匀腐蚀,从而可对其服役寿命进行预测;加工制造简单,成本低廉。然而,低碳钢作为高放废物深地质处置罐材料在长期处置过程中产生的腐蚀产物对缓冲/回填材料—膨润土—会产生较大的不利影响,即低碳钢无氧腐蚀产物亚铁离子及氢气会降低膨润土膨胀性能,使之形成不

定稿日期: 2014-12-08
基金项目: 国家自然科学基金项目 (51471175) 资助
作者简介: 薛芳,女,1989年生,硕士生
通讯作者: 董俊华,E-mail: jhdong@imr.ac.cn,研究方向为耐蚀材料电化学设计及腐蚀监检测
DOI: 10.11903/1002.6495.2014.386

具有膨胀性能的矿物如伊利石等，从而使膨润土对放射性核素的吸收/吸附能力减弱[9]。目前低碳钢作为包装材料能否达到设计要求尚未有定论。

金属处置罐是高放废物与外部环境接触的第一道重要工程屏障，其完整性是保障核废料不发生泄漏的必要条件。在导致金属处置罐发生破坏的诸多因素 (机械损坏和腐蚀破坏) 中，以金属腐蚀破坏的影响最大。一些国家将低碳钢作为高放射性核废物深层地质处置罐的候选材料，并针对低碳钢材料在模拟深层地质处置环境中的腐蚀行为进行了一系列研究[10]。本文着重从高放废物地质处置环境对低碳钢处置罐材料腐蚀的影响，低碳钢腐蚀模式预测及低碳钢腐蚀速率计算三个方面对其腐蚀行为研究现状进行探讨。

2 高放废物地质处置环境的影响

2.1 氧含量对低碳钢腐蚀行为影响

一般认为深层地下水中的溶解氧浓度很低，为还原性环境。但在地下处置库建造过程中如挖掘处置坑道、施工及回填过程等，大气中的氧会进入深地质处置环境。因此，在处置库封闭后的最初阶段，地下处置环境中溶解氧浓度较高。此后随着溶解氧向周围地质体中的扩散，以及膨润土中某些成分的氧化与金属处置罐腐蚀过程中氧的消耗，地下氧含量逐渐降低，处置环境恢复为还原性环境。处置环境中氧的存在会使低碳钢处置罐在早期发生有氧腐蚀，但表面生成的腐蚀产物对长期无氧腐蚀行为的影响仍不清楚。Hajj 等[11]研究了低碳钢在模拟深层地质处置有氧—无氧环境中的腐蚀行为，发现低碳钢经历先有氧再无氧过程后的腐蚀速率要低于其一直处于无氧环境中的腐蚀速率,先期有氧条件下形成的腐蚀产物对后期无氧腐蚀具有一定的保护性。Xia 等[12]也设计并模拟了低碳钢的连续有氧—无氧腐蚀过程。他们先通过电化学方法在低碳钢表面制得一层腐蚀产物，其主要成分为$Fe(OH)_2$/$Fe(OH)_3$混合物、FeOOH 和Fe_2O_3。然后将带有腐蚀产物的电极置于膨润土无氧环境中进行实验。结果显示，预制的腐蚀产物颜色发生改变，并且在膨润土样品中出现明显裂缝。这可能是因为在后期的无氧环境中，预制的腐蚀产物发生还原反应，生成了新的腐蚀产物。同时，假设腐蚀时间为1000年并根据膨润土中 Fe 的分布 (认为膨润土中存在的铁均由腐蚀造成)，预测低碳钢腐蚀速率约为0.1 μm/a，远低于保守设定值20 μm/a。除了有氧和无氧两种极端情况，也有学者曾针对地质处置环境中的氧含量对低碳钢腐蚀速率的影响展开研究。Honda 等[13]通过改变压实膨润土的密度 (0.69~1.32 g/cm^3)，研究了处置环境中不同氧含量对低碳钢腐蚀行为的影响。结果表明，膨润土密度越大，孔隙度越低，则膨润土中的含氧量就越低。而低碳钢在高密度压实膨润土 (低氧) 中的腐蚀速率明显降低。

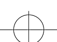
由于低碳钢处置罐处于长期低氧或无氧的地质处置环境中，因此，很多学者针对低碳钢在完全无氧环境下形成的腐蚀产物及其演化规律开展了一系列研究。研究发现，低碳钢在无氧条件下，即由除氧溶液与压实膨润土形成的无氧环境，腐蚀产物主要为Fe_3O_4、$FeCO_3$和H_2等[14,15]，并通过不同方法计算得出了低碳钢在无氧环境中的腐蚀速率 (0.01~25 μm/a)。但是目前，受N_2和 Ar 气纯度等条件限制，实验室模拟绝对无氧环境十分困难，研究低碳钢在绝对无氧环境中的长期腐蚀演化规律仍面临较大挑战。

2.2 地下水离子种类及浓度对低碳钢腐蚀行为影响

由于各国地质环境不同，地下水成分存在较大差异。但地下水中普遍会含有HCO_3^-，且认为Cl^-，SO_4^{2-}等腐蚀性阴离子对低碳钢腐蚀的影响最为严重。我国高放废物地质处置的预选场址—甘肃北山地区的地下水为重碳酸盐型缓冲溶液，含有较高浓度的HCO_3^-、SO_4^{2-}和Cl^-[16]。因此，低碳钢在碳酸盐环境中的腐蚀模式及长期腐蚀演化规律是需要关注的重点。Savoye 等[17]发现钢 90 ℃时浸泡在不同浓度的碳酸盐/重碳酸盐溶液中的腐蚀产物主要为$FeCO_3$、$Fe(OH)_n(HCO_3^-/CO_3^{2-})_m$、$Fe_3O_4$ 和 γ-FeOOH。根据碳酸盐/重碳酸盐溶液浓度的不同，低碳钢腐蚀产物会发生一定变化。Dong 等[18]采用恒电位阳极极化的方法得到低碳钢在除氧的不同浓度碳酸盐溶液中的腐蚀产物，依次为$Fe_6(OH)_{12}CO_3$(0.02~0.05 mol/L)、$Fe_2(OH)_2CO_3$(0.1~0.2 mol/L) 和 $FeCO_3$ (0.5~1.0 mol/L)。董俊华课题组[19,20]研究了低碳钢在含有不同浓度SO_4^{2-}和Cl^-的除氧重碳酸盐溶液中的活化/钝化倾向。研究发现，在仅含有HCO_3^-的模拟溶液中，当HCO_3^-浓度较低 (≤0.01 mol/L) 时，低碳钢处于活化状态；当HCO_3^-浓度较高 (>0.02 mol/L) 时，低碳钢处于钝化状态。而SO_4^{2-}和Cl^-在不同程度上会影响到低碳钢的腐蚀模式，能够加快低碳钢均匀腐蚀速度或诱发局部腐蚀。

2.3 膨润土对低碳钢腐蚀行为影响

在长期的地质处置过程中，当地下水渗透缓冲/回填材料—膨润土—接触处置罐时，金属处置罐将存在腐蚀泄漏的危险。受膨润土影响，与金属处置罐直接接触的膨润土间隙水溶液与原始地下水中的离子种类及浓度存在较大差别，因而处置罐的长期



腐蚀演化规律及腐蚀模式可能发生变化。因此，研究膨润土间隙水环境变化及其对金属处置罐腐蚀行为的影响尤为重要。Javier等[21]针对膨润土间隙水溶液的成分和浓度进行了研究，认为水溶液与膨润土接触后的溶质传输过程包括对流、分子扩散和机械弥散三种。他们通过挤压和水提物测试，并结合INVERSE-FADES-CORE及不同的地化学模型 (设置了膨润土和花岗岩的初始浓度) 对间隙水成分浓度进行了推测。但在模型中并未考虑膨润土因膨胀收缩引起孔隙率变化对实验结果的影响，因此结果存在一定偏差。

据报道，在膨润土存在的环境中，物质传输速率比在溶液中要小5~6个数量级[10]。这主要是因为膨润土与地下水接触后会发生膨胀，且对阳离子具有较强的交换和吸附能力，从而能有效阻碍物质向金属处置罐表面迁移。而金属处置罐表面发生腐蚀生成的产物也很难从处置罐表面向外迁移，这两方面作用使低碳钢处置罐外部附近的环境条件发生改变。Honda等[22]提出腐蚀产物膜可抑制腐蚀的发展，腐蚀速率随时间延长而逐渐降低。但Kojima等[23]研究发现低碳钢腐蚀速率随腐蚀产物Fe_3O_4层厚度的增加而增大。

膨润土的压实程度对低碳钢的腐蚀行为也产生较大影响。研究证明，低碳钢在高压实膨润土中的初期腐蚀速率要高于在具有相似pH的模拟溶液或低压实膨润土中的腐蚀速率。且低碳钢在高压实膨润土中生成的腐蚀产物层相对低压实膨润土中要薄。他们认为这是由钢腐蚀产生的一部分铁离子被膨润土吸收或吸附，且蒙脱石表面的OH^-离子群去质子化使膨润土间隙水pH减小而不能在钢表面形成具有保护性的腐蚀产物层造成的[14,23-26]。但也有研究表明，150 ℃时低碳钢在用氩气除氧的模拟溶液与玄武岩-膨润土混合物中的腐蚀速率要低于在未除氧模拟溶液中的腐蚀速率[27]。

2.4 温度对低碳钢腐蚀行为的影响

根据化学动力学，温度对于化学反应进行的方向限度及速率具有重要影响。因此，深层地质环境中的温度也是金属处置罐腐蚀评价过程中需要考虑的重要因素。研究[28]表明，1000 m深的地下温度在45 ℃左右。但高放废物经过玻璃固化后在处置罐中仍会分解放热，从而使金属处置罐表面温度逐渐升高，最高温度可达到100 ℃[3]，之后处置罐温度随时间推移缓慢降低，最终与围岩温度相等，保持在45 ℃左右。Stoulil等[29]研究了温度对低碳钢在膨润土环境中腐蚀速率的影响，实验分别在40和90 ℃下进行。结果表明，不同温度下形成的腐蚀产物颜色有所差异，且在较高温度时，形成的腐蚀产物层更致密从而会降低腐蚀速率。Honda等[13]研究提出，在温度为50~180 ℃的压实膨润土中，低碳钢的腐蚀速率受温度的影响并不明显。

概括来说，高放废物深地质处置环境由高温有氧膨润土水溶液不饱和状态逐渐转变为低温无氧膨润土水溶液饱和状态[30]。在长期地质处置过程中，各种环境因素改变均会对低碳钢处置罐的腐蚀行为造成一定影响。因此，研究低碳钢处置罐在处置环境中的腐蚀行为不仅要了解各因素单一的作用，还要考虑诸多因素共存时的交互作用。确定合理可行的实验方法对研究低碳钢在地质处置环境中的腐蚀行为至关重要。目前，对低碳钢腐蚀行为的研究除了上述实验室短期加速模拟实验外，还有研究人员尝试寻找低碳钢处置罐类似物如考古文物进行研究。考古文物中的金属器件在地下存在了近千年甚至几千年，其腐蚀行为对预测低碳钢在高放废物深层地质处置中的腐蚀行为具有重要的参考价值。研究结果显示，考古文物的腐蚀产物一般由α-FeOOH，Fe_2O_3和Fe_3O_4中的一种或多种组成[31-34]。根据具体地质条件差异，也会产生其它腐蚀产物。例如，在含Cl^-很高的地点挖掘出的文物表面腐蚀产物中还会存在β-$Fe_2(OH)_3Cl$[35]。而在HCO_3^-/CO_3^{2-}浓度较高的无氧地区的文物腐蚀产物[36]中会存在$FeCO_3$，绿锈($GR\ (1)CO_3^{2-}$) 和铁的氢氧碳酸盐。但Saheb等[32]提出上述腐蚀产物不是在完全无氧的条件下形成的，他们认为在完全无氧条件下腐蚀产物最可能是$FeCO_3$。另外，考古专家对文物的腐蚀速率问题也进行了探讨。Neff等[33]通过建立模型对考古文物的平均腐蚀速率进行计算，得到平均腐蚀速率不超过4 μm/a。他们是通过计算最小和最大腐蚀速率得到平均腐蚀速率的，其中最小腐蚀速率是在密度校正和考虑埋藏年限之后根据腐蚀产物厚度得到的，而最大腐蚀速率是通过考虑埋藏条件模拟腐蚀产物相的扩散计算得到的。

3 低碳钢腐蚀模式预测

基于现阶段考古文物研究和实验室模拟研究，可对低碳钢在深地质处置环境中的腐蚀模式[10]进行推测。Brossia等[37]认为在深层地质处置环境中，低碳钢在高温有氧膨润土水溶液不饱和的初期阶段有发生局部腐蚀的可能性。而在低温无氧膨润土水溶液饱和的后期阶段，低碳钢长期处于均匀腐蚀状态。在长期无氧的深层地质处置环境中，低碳钢长期稳定的腐蚀形式之所以为均匀腐蚀主要是因为膨

润土中间隙溶液的pH值介于7~8之间，不足以使低碳钢发生钝化[38-40]。另外，当地下水溶液浸透膨润土时，膨润土的主要成分—蒙脱石表面的OH^-离子群会发生去质子化反应，使膨润土间隙溶液pH值降低，低碳钢表面难以形成具有保护性的钝化膜。因此，在膨润土存在的条件下，难以诱发低碳钢处置罐发生局部腐蚀。初期有氧阶段的时间跨度相较于后期无氧阶段来说可忽略不计，从而可采用均匀腐蚀速率对低碳钢服役寿命进行预测评估，进而确定高放废物处置罐的加工厚度[41-46]。

在地质处置环境中，低碳钢基本不发生应力腐蚀断裂和氢脆。这是因为在膨润土作为缓冲回填材料的深部地质处置环境中，低碳钢处置罐材料自身及其所处的地质处置环境均不能满足发生应力腐蚀开裂和裂纹扩展的条件[40,44-48]。在长期无氧还原性环境中，低碳钢表面会发生析氢反应，且发生氢吸附，而一部分吸附氢被低碳钢吸收。当吸收的氢浓度超过一定值时，低碳钢就会发生氢脆。日本学者对低碳钢中氢浓度与pH的对应关系进行研究，发现在pH值大于4时，钢中的氢浓度急剧减少。从地质处置环境考虑，低碳钢吸收的氢浓度远远低于诱发其氢致断裂的门槛值，因此发生氢脆的可能性极低[46]。

一般来说，土壤环境为微生物繁殖提供了有利条件，从而使处置罐处于微生物腐蚀威胁中。因此，微生物腐蚀对金属处置罐在地质环境中永久保持完整性具有重要影响。但在本文所探讨的—压实膨润土环境中，低碳钢一般不会发生微生物腐蚀[46]。因为深层地质处置环境中高温、γ射线、高压实膨润土或是碱性间隙液和低浓度的养分等条件均能有效抑制微生物细菌的滋生和发展，从而大大降低了低碳钢发生微生物腐蚀的可能性[46,49-53]。

以上是关于低碳钢作为包装材料腐蚀模式的基本预测，但是真实的情况是不是这样，还需要进一步的理论与实验验证。因此，在低碳钢作为高放射性废物深层地质处置罐材料可用性研究中，清楚了解低碳钢在深层地质处置环境中的长期腐蚀机制对于预测其服役寿命具有重要意义。

4 低碳钢腐蚀速率计算

低碳钢作为候选材料能否适用于高放废物处置罐取决于它在地质处置环境中的服役寿命。而腐蚀速率计算是预测和评价低碳钢处置罐服役寿命最直接、有效的方法。为确定低碳钢在设计寿命内的厚度，不仅要掌握其在地质处置环境中的腐蚀模式及演化规律，还需要结合短期的实验室腐蚀速率数据建立长期的腐蚀速率预测模型。因此，腐蚀速率的计算方法对准确确定低碳钢的腐蚀速率至关重要。

腐蚀速率计算方法主要包括以下几种。(1) X射线照相术。Soerensen等[33,54]通过X射线照相术得到文物的腐蚀速率范围为0.025~1.2 μm/a。(2) 腐蚀产物层厚度测量。Neff等[33]通过测量在金属/氧化物界面的腐蚀产物厚度计算得到文物的平均腐蚀速率为0.05~2 μm/a。(3) 损失铁量计算。Neff等[33]通过测量腐蚀产物和周围环境中铁含量得到平均腐蚀速率低于4 μm/a。(4) 氢气量计算。Nicholas等[14]采用气压计装置对低碳钢在膨润土中产生的氢气进行测定，进而推算出低碳钢的腐蚀速率。(5) 电化学方法。文怀梁通过对低碳钢电化学阻抗谱的测量计算得到溶液浸泡下的腐蚀速率为0.115~2.04 mm/a。此外，Taniguchi等[55]将钢浸泡在不同模拟溶液和膨润土悬浊液中，发现钢的腐蚀速率与环境条件及钢种类密切相关,最大腐蚀深度可通过Gumbel分布函数极值分析进行预测。

目前，低碳钢处置罐在地质处置环境中的寿命预测主要通过测定其在影响因素相对简单环境中的均匀腐蚀速率及其发展趋势进行估算。而在复杂多变的地质处置环境中，低碳钢在多因素耦合作用下的服役寿命仍不清楚。此外，有研究者[46]提出，对处置罐材料进行寿命预测时不仅要考虑腐蚀因素也应综合考虑机械因素，如处置罐体尤其是焊接部位因受静态、准静态应力 (如残余应力，静水压和膨润土吸水膨胀产生的压力) 和动态压力 (如地震活动，岩崩撞击等) 而产生的塑性或脆性断裂行为。基于此，提出了ECA (Engineering Critical Assessment) 模型。还有，Asano等[56]对低碳钢包装材料焊接接头的完整性进行了预测和评估，且综合考虑了腐蚀和机械过程。

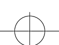
5 存在的问题及展望

(1) 地质处置环境参数存在不确定性，如处置库中的氧含量、不同地域的地下水组成和间隙水成分的变化等。低碳钢在热-力-水耦合环境下的腐蚀行为仍不清楚。

(2) 低碳钢处置罐在处置初期发生有氧腐蚀，表面形成的腐蚀产物对后期无氧腐蚀的演化规律及腐蚀速率的影响需进一步深入研究。

(3) 如何有效可靠地建立腐蚀速率计算模型，以准确预测低碳钢处置罐在长期地质处置环境中的服役寿命是十分迫切的问题。

(4) 依据我国高放废物地质处置环境，掌握低碳钢长期的腐蚀演化规律及模式，并建立相应的腐蚀寿命预测模型，对确定低碳钢是否适用于高放废物





处置罐材料具有重要意义和实际应用价值。

参考文献

[1] 王驹, 陈伟明, 苏锐等. 高放废物地质处置及其若干关键科学问题 [J]. 岩石力学与工程学报, 2006, 25(4): 801

[2] 王驹, 徐国庆, 郑华铃等. 中国高放废物地质处置研究进展: 1985-2004 [J]. 世界核地质科学, 2005, 22(1): 5

[3] King F. Container materials for the storage and disposal of nuclear waste [J]. Corrosion, 2013, 69(10): 986

[4] Choppin G R, Wong P J. Current status of radioactive waste disposal [J]. J. Radioanal. Nucl. Chem., 1996, 203(2): 575

[5] 刘月妙, 陈璋如. 内蒙古高庙子膨润土作为高放废物处置库回填材料的可行性 [J]. 矿物学报, 2001, 21(3): 541

[6] Gras J M. Life prediction for HLW containers-issues related to long-term extrapolation of corrosion resistance [J]. C.R. Phys., 2002, 3 (7): 891

[7] Féron D, Crusset D, Gras J M. Corrosion issues in nuclear waste disposal [J]. J. Nucl. Mater., 2008, 379(1): 16

[8] Féron D, Crusset D, Gras J M. Corrosion issues in the French high-level nuclear waste program [J]. Corrosion, 2009, 65(3): 213

[9] Carlson L, Karnland O, Oversby V M, et al. Experimental studies of the interactions between anaerobically corroding iron and bentonite [J]. Phys. Chem. Earth., Parts A/B/C, 2007, 32(1): 334

[10] King F. Factors in the selection of container materials for the disposal of HLW/SF [A]. MRS Proceedings [C]. Cambridge: Cambridge University Press, 2012, 1475

[11] Hajj H E, Abdelouas A, Mendili Y E, et al. Corrosion of carbon steel under sequential aerobic-anaerobic environmental conditions [J]. Corros. Sci., 2013, 76: 432

[12] Xia X, Idemitsu K, Arima T, et al. Corrosion of carbon steel in compacted bentonite and its effect on neptunium diffusion under reducing condition [J]. Appl. Clay Sci., 2005, 28(1): 89

[13] Honda A, Teshima T, Tsurudome K, et al. Effect of compacted bentonite on the corrosion behavior of carbon steel as geological isolation overpack material [A]. MRS Proceedings [C]. Cambridge: Cambridge University Press, 1990, 212(1)

[14] Smart N R, Rance A P, Werme L O. Anaerobic corrosion of steel in bentonite [A]. MRS Proceedings [C]. Cambridge: Cambridge University Press, 2003, 807: 441

[15] Shibata T, Watanabe M, Taniguchi N, et al. Modelling of carbon steel corrosion under oxygen depleted environment [J]. Corros. Eng. Sci. Technol., 2014, 49(6): 435

[16] 郭永海, 王驹, 吕川河等. 高放废物处置库甘肃北山野马泉预选区地下水化学特征及水-岩作用模拟 [J]. 地学前缘, 2005, 12 (U04): 117

[17] Savoye S, Legrand L, Sagon G, et al. Experimental investigations on iron corrosion products formed in bicarbonate/carbonate-containing solutions at 90 ℃ [J]. Corros. Sci., 2001, 43(11): 2049

[18] Dong J H, Nishimura T, Kodama T. Corrosion behavior of carbon steel in bicarbonate (HCO_3^-) solutions [A]. MRS Proceedings [C]. Cambridge: Cambridge University Press, 2002, 713: JJ11

[19] 阳靖峰, 董俊华, 柯伟. 重碳酸盐溶液中SO_4^{2-}和Cl^-对低碳钢活化/钝化腐蚀行为的影响 [J]. 金属学报, 2011, 47(10): 1321

[20] 文怀梁, 董俊华, 柯伟等. 模拟高放废物地质处置环境下重碳酸盐浓度对低碳钢活化/钝化腐蚀倾向的影响 [J]. 金属学报, 2014, 50(3): 275

[21] Samper J, Zheng L, Montenegro L, et al. Coupled thermo-hydro-chemical models of compacted bentonite after FEBEX in situ test [J]. Appl. Geochem., 2008, 23(5): 1186

[22] Honda A, Taniguchi N, Ishikawa H, et al. Proceedings of international symposium on plant aging and life predictions of corrodible structures (Houston, TX: NACE International 1995) [R]. 1995: 217

[23] Kojima Y, Hioki T, Tsujikawa S. Scientific basis for nuclear waste management XVIII [J]. Mater. Res. Soc., 1995, 353: 711

[24] Taniguchi N, Honda A, Kawasaki M, et al. The assessment of corrosion type and corrosion rate of carbon steel in compacted bentonite [R]. Tokai, Ibaraki: Japan Nuclear Cycle Development Institute, 1999: 93

[25] Taniguchi N, Honda A, Ishikawa H. Experimental investigation of passivation behavior and corrosion rate of carbon steel in compacted bentonite [A]. MRS Proceedings [C]. Cambridge: Cambridge University Press, 1997, 506: 495

[26] Smart N R, Rance A P, Carlson L. Further studies of the anaerobic corrosion of steel in bentonite [A]. MRS Procecdings [C]. Cambridge: Cambridge Univesity Press, 2006: 813

[27] Anantatmula R P, Delegard C H, Fish R L. Corrosion behavior of low-carbon steels in grande ronde basalt groundwater in the presence of basalt-bentonite packing [A]. MRS Proceedings [C]. Cambridge: Cambridge University Press, 1984, 26: 113

[28] 魏欣, 董俊华, 柯伟. 高放射性核废料地质处置环境中钛处置罐腐蚀研究的进展 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2013, 25(2): 160

[29] Stoulil J, Kaňok J, Kouřil M, et al. Influence of temperature on corrosion rate and porosity of corrosion products of carbon steel in anoxic bentonite environment [J]. J. Nucl. Mater., 2013, 443(1): 20

[30] Shoesmith D W. Assessing the corrosion performance of high-level nuclear waste containers [J]. Corrosion, 2006, 62(8): 703

[31] Rémazeilles C, Neff D, Kergourlay F, et al. Mechanisms of long-term anaerobic corrosion of iron archaeological artefacts in seawater [J]. Corros. Sci., 2009, 51(12): 2932

[32] Saheb M, Neff D, Dillmann P, et al. Long-term corrosion behaviour of low-carbon steel in anoxic environment: Characterization of archaeological artefacts [J]. J. Nucl. Mater., 2008, 379(1): 118

[33] Neff D, Dillmann P, Bellot-Gurlet L, et al. Corrosion of iron archaeological artefacts in soil: characterisation of the corrosion system [J]. Corros. Sci., 2005, 47(2): 515

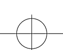
[34] Neff D, Dillmann P, Descostes M, et al. Corrosion of iron archaeological artefacts in soil: Estimation of the average corrosion rates involving analytical techniques and thermodynamic calculations [J]. Corros. Sci., 2006, 48(10): 2947

[35] Réguer S, Dillmann P, Mirambet F. Buried iron archaeological artefacts: corrosion mechanisms related to the presence of Cl-containing phases [J]. Corros. Sci., 2007, 49(6): 2726

[36] Refait P, Génin J M R. The oxidation of ferrous hydroxide in chloride-containing aqueous media and Pourbaix diagrams of green rust one [J]. Corros. Sci., 1993, 34(5): 797

[37] Brossia C S, Cragnolino G A. Effect of environmental variables on localized corrosion of carbon steel [J]. Corrosion, 2000, 56(5): 505

[38] Smart N R. Corrosion behavior of carbon steel radioactive waste



packages: A summary review of Swedish and UK research [J]. Corrosion, 2009, 65(3): 195

[39] Wickham S. Evolution of the near-field of the Ondraf/Niras repository concept for category C wastes [R]. 1st full draft report, Report no. NIROND-TR, 2007

[40] H12: Project to establish the scientific and technical basis for HLW disposal in Japan [R]. Tokai, Japan: Japan Nuclear Cycle Development Institute, 2000

[41] Konings R. Comprehensive Nuclear Materials: Five volume Set [M]. Newnes Elsevierdirect: 2011

[42] King F, Shoesmith D W. Geological Repository Systems for Safe Disposal of Spent Nuclear Fuels and Radioactive Waste [M]. Oxford, UK: Woodhead Publishing, 2010

[43] Shoesmith D W. Assessing the corrosion performance of high-level nuclear waste containers [J]. Corrosion, 2006, 62(8): 703

[44] Johnson L, King F. The effect of the evolution of environmental conditions on the corrosion evolutionary path in a repository for spent fuel and high-level waste in Opalinus Clay [J]. J. Nucl. Mater., 2008, 379(1): 9

[45] Kursten B, Smailos E, Azkarate I, et al. State-of-the-art document on the corrosion behaviour of container materials, European Commission [R]. Brussels: European Commision, 2004

[46] King F. Predicting the lifetimes of nuclear waste containers [J]. JOM, 2014, 66 (3): 526

[47] King F. Overview of a carbon steel container corrosion model for a deep geological repository in sedimentary rock [R]. Toronto: Nuclear Waste Management Organization, 2007

[48] King F, Lilja C, Pedersen K, et al. An update of the state-of-the-art report on the corrosion of copper under expected conditions in a deep geologic repository [R]. Stockholm, Sweden: Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co., 2010

[49] King F. Microbiologically influenced corrosion of nuclear waste containers [J]. Corrosion, 2009, 65(4): 233

[50] Stroes G S, West J M. An overview of microbial research related to high-level nuclear waste disposal with emphasis on the Canadian concept for the disposal of nuclear fuel waste [J]. Can. J. Microbiol., 1996, 42(4): 349

[51] Little B, Wagner P. An overview of microbiologically influenced corrosion of metals and alloys used in the storage of nuclear wastes [J]. Can. J. Microbiol., 1996, 42(4): 367

[52] Kieft T L, Kovacik W P, Ringelberg D B, et al. Factors limiting microbial growth and activity at a proposed high-level nuclear repository, yucca mountain, Nevada [J]. Appl. Environ. Microbiol., 1997, 63(8): 3128

[53] Else T A, Pantle C R, Amy P S. Boundaries for biofilm formation: humidity and temperature [J]. Appl. Environ. Microbiol., 2003, 69 (8): 5006

[54] Soerensen B, Gregory D. In situ preservation of artifacts in Nydam Mose [A]. Conférence Internationale Sur La Conservation Des Métaux [C]. Druguignan: Jarnes & James Ltd., 1998: 94

[55] Taniguchi N, Suzuki H, Kawasaki M, et al. Propagation behaviour of general and localised corrosion of carbon steel in simulated groundwater under aerobic conditions [J]. Corros. Eng. Sci. Technol., 2011, 46(2): 117

[56] Asano H, Nakamura A, Kobayashi M. Long term integrity of overpack closure weld for HLW geological disposal Part 1-Prediction and evaluation method for structural integrity of weld joint [J]. Corros. Eng. Sci. Technol., 2011, 46(2): 165

